

JP5279414**Patent number:** JP5279414**Publication date:** 1993-10-26**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** C08F8/28; C08F16/38; C08F8/00; C08F16/00; (IPC1-7):
C08F8/28; C08F16/38**- european:****Application number:** JP19920079981 19920401**Priority number(s):** JP19920079981 19920401**Report a data error here****Abstract of JP5279414**

PURPOSE: To obtain a star polyvinyl acetal useful as a paper processing agent, adhesive, etc., by converting a star polyvinyl ether prepared by using a specific polyfunctional initiator to a star polyvinyl alcohol and acetalizing the alcohol. **CONSTITUTION:** (A) A vinyl ether of formula II ($R<3>$ is monofunctional organic group comprising tertiary carbon atom, benzyl group which may contain substituent group, etc.) is polymerized by using an adduct of a polyfunctional alkenyl ether of formula I ($R<1>$ is H or methyl; n is 3 or 4; $R<2>$ is trifunctional or tetrafunctional organic group) with a cation donor as an initiator and the reaction is stopped by a terminator to synthesize a star polyvinyl ether of formula III (m is 1-10,000 integer; Z is terminator residue). (B) The star polyvinyl ether is treated with an acid and converted to a star polyvinyl alcohol of formula IV. (C) The star polyvinyl alcohol is reacted with an aldehyde of formula V ($R<4>$ is monofunctional organic group) to produce a star polyvinyl acetal of formula VI (sum of $x/2$ and y is 1-10,000; x and y are arranged at random).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279414

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/28	M G Y	7167-4 J		
16/38	M L C	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全25頁)

(21)出願番号 特願平4-79981

(22)出願日 平成4年(1992)4月1日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 松原 初

大阪府吹田市岸部北5-3-12-317

(72)発明者 澤本 裕枝

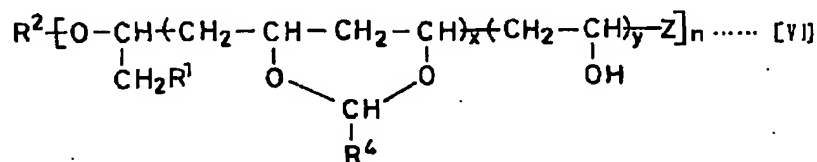
大阪府大阪市城東区関目4-10-36-519

(54)【発明の名称】 星型ポリビニルアセタールおよびその製造方法

(57)【要約】

【化1】

【構成】



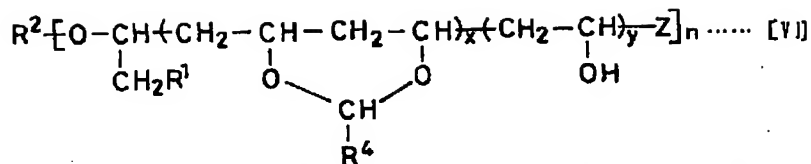
(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は整数3または4、 R^2 は n が3のとき三価の有機基、 n が4のとき四価の有機基、 R^4 は一価の有機基、 Z は停止剤残基をそれぞれ意味し、 $x/2$ と y の和は1~10,000であり、 x の構成単位と y の構成単位はランダムに配列されていてもよい)で表される星型ポリビニルアセター

ルである。

【効果】 上記構造の星型ポリビニルアセタールを簡略な工程でかつ高収率で製造することができる。該星型ポリビニルアセタールは、繊維、紙加工剤、接着剤、車両用ないし建築用合わせガラスの中間膜、塗料などの分野で有用な高分子材料として応用展開することができる。

【特許請求の範囲】

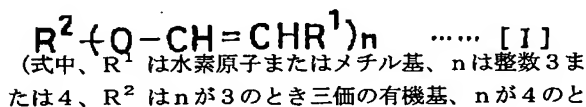
【請求項1】 一般式



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は整数3または4、 R^2 は n が3のとき三価の有機基、 n が4のとき四価の有機基、 R^4 は一価の有機基、 Z は停止剤残基をそれぞれ意味し、 $x/2$ と y の和は1~10、000であり、 x の構成単位と y の構成単位はランダムに配列されている) で表される星型ポリビニルアセタール。

【請求項2】 一般式

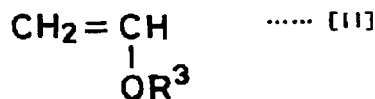
【化2】



【化1】

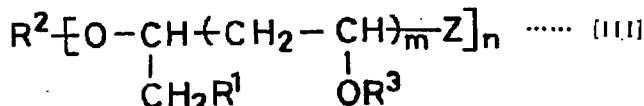
き四価の有機基をそれぞれ意味する) で表される多官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式

【化3】



(式中、 R^3 は三級炭素原子からなる一価の有機基、置換基を有している) ベンジル基またはトリアルキルシリル基をそれぞれ意味する) で表されるビニルエーテルを重合させた後、停止剤で反応を停止させて、一般式

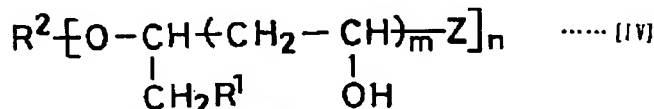
【化4】



(式中、 m は整数1~10、000、 Z は停止剤残基をそれぞれ意味し、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は上記と同じ意味を有する) で表される星型ポリビニルエーテルを

合成し、ついで、得られた星型ポリビニルエーテルを酸で処理して、一般式

【化5】



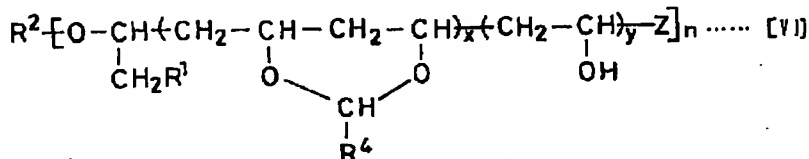
(式中、 m 、 n 、 Z 、 R^1 および R^2 は上記と同じ意味を有する) で表される星型ポリビニルアルコールに変換した後、得られた星型ポリビニルアルコールを酸の存在下で一般式

【化6】



(式中、 R^4 は一価の有機基を意味する) で表されるアルデヒドと反応させて、一般式

【化7】



(式中、 $x/2$ と y の和は1~10、000であり、 x の構成単位と y の構成単位はランダムに配列され、 n 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^4 は上記と同じ意味を) で表される星型ポリビニルアセタールを製造することを特徴とする星型ポリビニルアセタールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、三本鎖または四本鎖星型ポリビニルアセタール、およびその製造方法に関する。こうした多分枝ポリビニルアセタールは、繊維、紙加工剤、接着剤、車両用ないし建築用合わせガラスの中間膜、塗料などの分野で有用な高分子材料として期待されている。

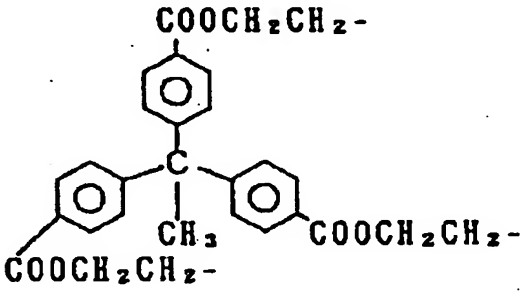
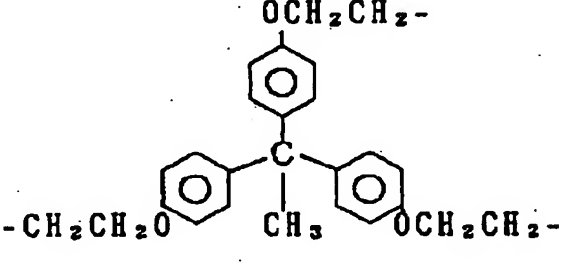
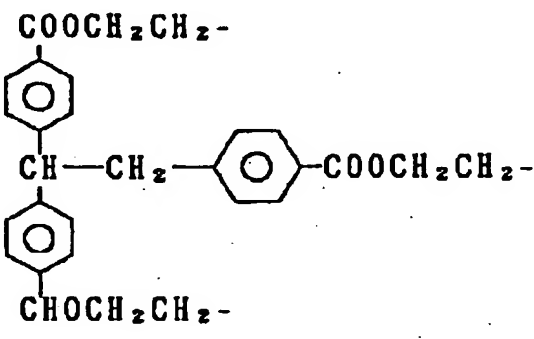
【0002】

R^1 : 水素原子(-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R^2
1,3,5-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-ベンゼントリ カルボン酸トリビニロキ シエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,5-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,2,3-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1,3,4-トリビニロキ シエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$

【表2】

R^1 : 水素原子 (-H)

三官能アルケ ニルエーテル	R^2
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- ビロキシエトキシフェニ ル)エタン	
1,1,2-トリス(4- ビロキシエトキシカルボ ニルフェニル)エタン	

【表3】

R^1 : 水素原子 (-H)

三官能アルケニルエーテル	R^2
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシフェニル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシメチルフェニル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4-ビニロキシエトキシメチル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシカルフェニル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4-ビニロキシエトキシメチル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $

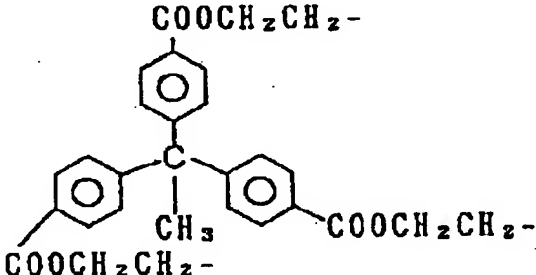
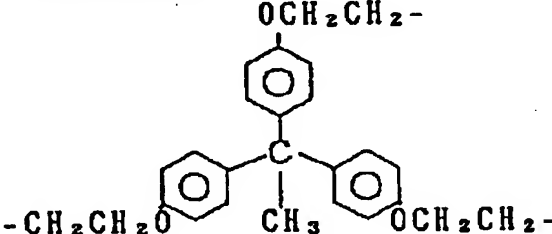
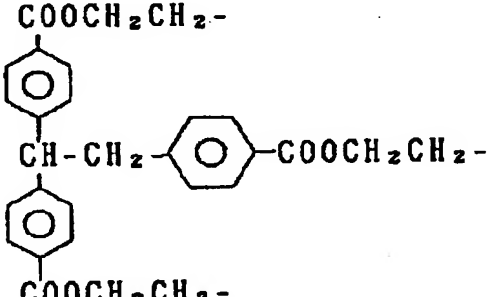
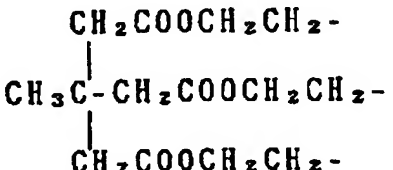
【表4】

R^1 ; メチル基 ($-\text{CH}_3$)

三官能アルケ ニルエーテル	R^2
1, 3, 5-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1, 2, 3-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1, 3, 4-ベンゼントリ カルボン酸トリプロベニ ロキシエチル	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1, 3, 5-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1, 2, 3-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
1, 3, 4-トリプロベニ ロキシエトキシベンゼン	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$

【表5】

R¹; メチル基(-CH₃)

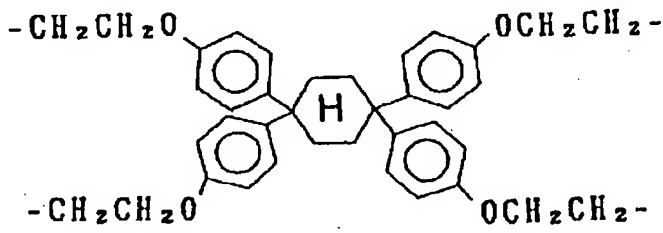
三官能アルケ ニルエーテル	R ²
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシフ ェニル)エタン	
1,1,2-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	
1,1,1-トリス(4- プロペニロキシエトキシカ ルボニルフェニル)エタン	

【表6】

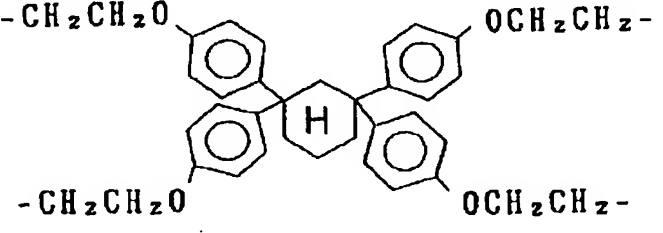
R^1 : メチル基 ($-\text{CH}_3$)

三官能アルケ ニルエーテル	R^2
1,1,2-トリス(4- プロベニロキシエトキシフ ェニル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,1-トリス(4- プロベニロキシエトキシメ チル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4- プロベニロキシエトキシカ ルボニルメチル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $
1,1,2-トリス(4- プロベニロキシエトキシメ チル)エタン	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2- \end{array} $

【表 7】

四官能アルケニルエーテル	R^1 ; -H 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン R^1 ; -CH ₃ 1, 1, 4, 4-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
R^2	

【表8】

四官能アルケニルエーテル	R^1 ; -H 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン R^1 ; -CH ₃ 1, 1, 3, 3-テトラキス [4-(2-プロペニロキシ)エトキシフェニル] シクロヘキサン
R^2	

R^4 は一価の有機基であり、下記のものが例示される。

【0017】すなわち、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、イソヘ

キシル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、*n*-オクチル、1-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、2-メチルオクチル、*n*-デシル、1-ペンチルヘキシル、4-エチル-1-メチルオクチル、*n*-ドデシル、*n*-テ

トラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、n-エイコシル、n-ドコシルなどのアルキル基：シクロヘキシルなどのシクロアルキル基：シクロヘキシルメチル、テルペンシル、メンチル、ボルニル、イソボルニルなどのシクロアルキルアルキル基：ベンジル、p-メチルベンジル、p-クロロベンジル、p-フェニルベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1, 1-ジメチルベンジル、ペンツヒドリル、3-フェニルプロパン-2-イルなどのアラルキル基：シンナミル、1-メチルシンナミル、3-メチルシンナミル、3-フェニルシンナミル、2-フェニルアリル、1-メチル-2-フェニルアリルなどのアリールアルケニル基：フェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、p-tert-ブチルフェニル、メシチル、p-イソヘキシルフェニル、p-イソオクチルフェニル、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、o-ブロモフェニル、m-ブロモフェニル、p-ブロモフェニル、o-メトキシフェニル、m-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、o-ニトロフェニル、m-ニトロフェニル、p-ニトロフェニル、2, 4-ジニトロフェニルなどのアリール基：1-クロロエチル、2-クロロエチル、2-ブロモエチル、2-ヨードエチル、2-フルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、3-クロロプロピルなどのハロアルキル基：メトキシエチル、エトキシエチル、2-エトキシエトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、フェノキシエチル、p-クロロフェノキシエチル、p-ブロモフェノキシエチル、p-フルオロフェノキシエチル、p-メトキシフェノキシエチルなどのアリールオキシアルキル基：2-アセトキシエチル、2-ベンゾキシエチル、2-(p-メトキシベンゾキシ)エチル、2-(p-クロロベンゾキシ)エチルなどのアシルオキシアルキル基：2-フタルイミノエチル、2-(ジ-tert-ブチルカルボキシイミノ)エチルなどのイミノアルキル基：2-ジエチルマロニルエチル、2-ジフェニルマロニルエチルなどのマロニルアルキル基：2-アクリロキシエチル、2-メタクリロキシエチル、2-シンナミロキシエチル、2-ソルビロキシエチルなどのアリルオキシアルキル基などである。

【0018】つぎに、星型ポリビニルアセタールの製造方法について説明する。

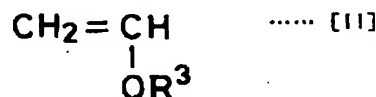
【0019】本発明による星型ポリビニルアセタールの製造方法は、一般式

【化9】



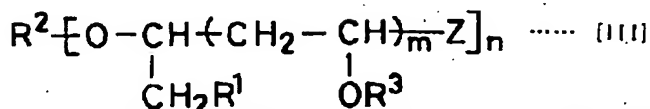
(式中、R¹は水素原子またはメチル基、nは整数3または4、R²はnが3のとき三価の有機基、nが4のとき四価の有機基をそれぞれ意味する)で表される多官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式

【化10】



(式中、R³は三級炭素原子からなる一価の有機基、置換基を有することもあるベンジル基またはトリアルキルシリル基をそれぞれ意味する)で表されるビニルエーテルを重合させた後、停止剤で反応を停止させて、一般式

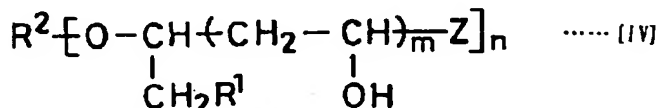
【化11】



(式中、mは整数1~10、000、Zは停止剤残基をそれぞれ意味し、n、R¹、R²およびR³は上記と同じ意味を有する)で表される星型ポリビニルエーテルを

合成し、ついで、得られた星型ポリビニルエーテルを酸で処理して、一般式

【化12】



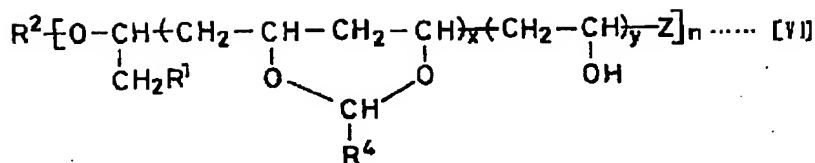
(式中、m、n、Z、R¹およびR²は上記と同じ意味を有する)で表される星型ポリビニルアルコールに変換した後、得られた星型ポリビニルアルコールを酸の存在下で一般式

【化13】



(式中、R⁴は一価の有機基を意味する)で表されるアルデヒドと反応させて、一般式

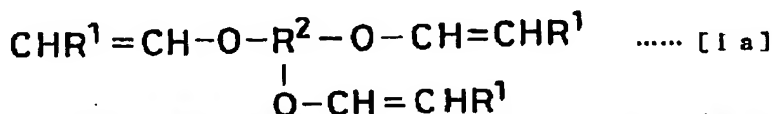
【化14】



(式中、 $x/2$ と y の和は1~10, 000であり、 x の構成単位と y の構成単位はランダムに配列され、 n 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^4 は上記と同じ意味を有する)で表される星型ポリビニルアセタールを製造することを特徴とする。

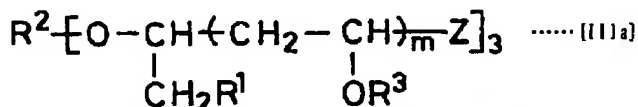
【0020】本発明方法のうち、まず、三本鎖星型ポリビニルアセタールの製造方法について説明する。

【0021】本発明の方法によれば、一般式【化15】



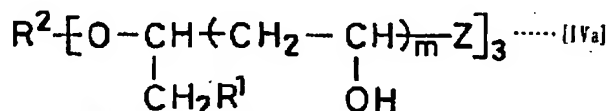
(式中、 R^1 および R^2 は上記と同じ意味を有する)で表される三官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式【化16】

(式中、 R^3 は上記と同じ意味を有する)で表されるビニルエーテルを重合させた後、停止剤で反応を停止させて、一般式【化17】



(式中、 m 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^3 は上記と同じ意味を有する)で表される星型ポリビニルエーテルを合成し、ついで、得られた星型ポリビニルエーテルを酸で処

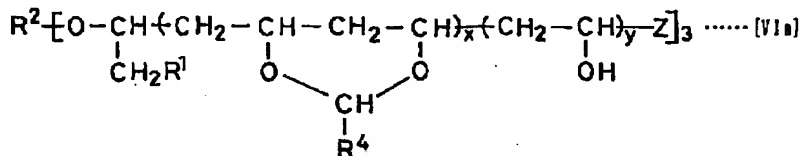
理して、一般式【化18】



(式中、 m 、 Z 、 R^1 および R^2 は上記と同じ意味を有する)で表される星型ポリビニルアルコールに変換した後、得られた星型ポリビニルアルコールを酸の存在下で一般式【化19】



(式中、 R^4 は上記と同じ意味を有する)で表されるアルデヒドと反応させて、一般式【化20】

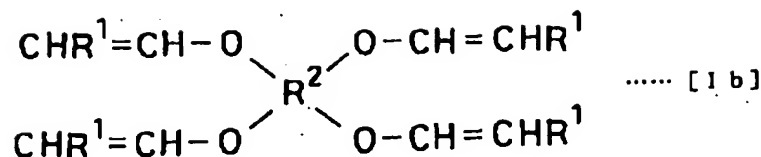


(式中、 x 、 y 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^4 は上記と同じ意味を有する)で表される三本鎖星型ポリビニルアセタールを製造する。

【0022】つぎに、四本鎖の星型化合物の製造方法に

ついて説明する。

【0023】一般式【化21】

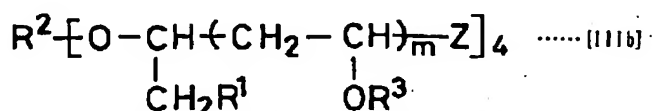
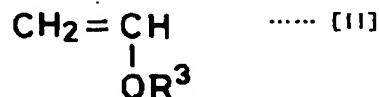


(式中、 R^1 および R^2 は上記と同じ意味を有する) で表される四官能アルケニルエーテルとカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用い、一般式

【化22】

(式中、 R^3 は上記と同じ意味を有する) で表されるビニルエーテルを重合させた後、停止剤で反応を停止させて、一般式

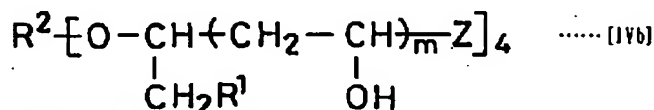
【化23】



(式中、 m 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^3 は上記と同じ意味を有する) で表される星型ポリビニルエーテルを合成し、ついで、得られた星型ポリビニルエーテルを酸で処

理して、一般式

【化24】



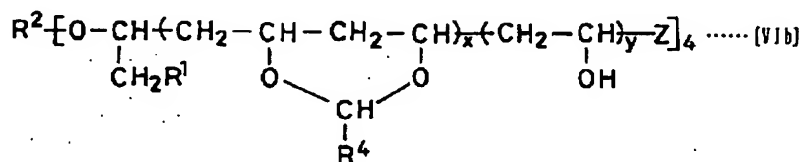
(式中、 m 、 Z 、 R^1 および R^2 は上記と同じ意味を有する) で表される星型ポリビニルアルコールに変換した後、得られた星型ポリビニルアルコールを酸の存在下で一般式

【化25】



(式中、 R^4 は上記と同じ意味を有する) で表されるアルデヒドと反応させて、一般式

【化26】



(式中、 x 、 y 、 Z 、 R^1 、 R^2 および R^4 は上記と同じ意味を有する) で表される四本鎖星型ポリビニルアセタールを製造する。

【0024】三本鎖星型化合物の製造において、三官能アルケニルエーテル【1a】の具体例は、上記表1~6に記載したものである。

【0025】三官能アルケニルエーテル【1a】のうち、基 R^2 がエーテル結合を有する化合物は、例えば、対応する三官能アルコールをジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下で2-クロロエチルビニルエーテルまたは2-クロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0026】また、三官能アルケニルエーテル【1a】のうち、基 R^2 がエステル結合を有する化合物は、例え

ば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルまたは2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルをトルエン中で水酸化ナトリウムないしは水素化ナトリウムによりナトリウム塩とし、これに対応する三官能カルボン酸クロライドと反応させることにより得られる。

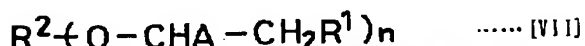
【0027】四本鎖ポリマーの製造において、四官能アルケニルエーテル【1b】の具体例は、上記表7~8に記載したものである。

【0028】四官能アルケニルエーテル【1b】は、例えば、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを、ジメチルスルフォキシド中、水酸化ナトリウムの存在下でクロロエチルビニルエーテルまたはクロロエチルプロペニルエーテルと反応させることにより得られる。

【0029】本発明方法において、カチオン供給化合物の例としては、 CF_3COOH 、 CCl_3COOH 、 CH_3COOH 、 HCOOH 、 H_3PO_4 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_4\text{H}_7)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HOPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 HI 、 HCl 、 HBr などが挙げられる。

【0030】本発明では、多官能アルケニルエーテル【I】とカチオン供給化合物との付加体、すなわち三官能アルケニルエーテル【Ia】とカチオン供給化合物との付加体、または四官能アルケニルエーテル【Ib】とカチオン供給化合物との付加体を開始剤として用いる。カチオン供給化合物をHAとして表すと、この付加体は、

【化27】



(式中、 R^1 、 R^2 および n は前記と同意味を有し、A はカチオン供給化合物のカチオン供給残部を意味する) で表わされる。

【0031】この付加体【VII】の一般的合成法としては、窒素気流下において、室温で、四塩化炭素、 n -ヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒（好ましくは重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル

【I】を溶解させ、ここにカチオン供給化合物HAを当量加えて反応させる方法が例示される。使用される三官能アルケニルエーテル【Ia】とカチオン供給化合物HAとのモル比は実質的に1:3であり、四官能アルケニルエーテル【Ib】とカチオン供給化合物とのモル比は実質的に1:4である。反応温度は通常 -90°C ～ 100°C の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は10秒～24時間、好ましくは5分～1時間である。この合成法によると、反応は速やかに進行して定量的に上記付加体【VII】の溶液が得られる。更に、この溶液から付加体【VII】を単離してもよいが、これを単離せず上記溶液の状態で重合に供することもできる。

【0032】本発明方法の重合用モノマーであるビニルエーテル【II】において、 R^3 としては下記のもの为例示される。すなわち、三級炭素からなる一価の有機基としては、 t -ブチル、1, 1-ジメチル-1-プロピル、1-メチル、1-エチル-1-プロピル、1, 1-ジエチル-1-プロピルなどが例示される。置換基を有していてもよいベンジル基としては、ベンジル、 p -メチルベンジル、 m -メチルベンジル、 o -メチルベンジル、 p -クロロベンジル、 m -クロロベンジル、 o -クロロベンジル、 p -メトキシベンジル、 m -メトキシベンジル、 o -メトキシベンジルなどが例示される。トリアルキルシリル基の例としてはトリメチルシリル、メチルジエチルシリル、ジメチルエチルシリル、トリエチルシリルなどが挙げられる。

【0033】ビニルエーテル【II】は単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0034】ビニルエーテル【II】を用いる重合においては、重合（リビング重合）を促進させるための方法をとることが好ましく、その方法として、次の二方法がある。

【0035】第一の方法は、生長炭素カチオンをルイス塩基で保護することにより副反応を防ぎ、有機アルミニウムを触媒としてリビング重合を行う方法であり、第二の方法は、生長炭素カチオンに対する対アニオンの求核性をルイス酸によって調整し、副反応を防ぎ、リビング重合を行う方法である。

【0036】これらの方法をさらに詳細に説明する。

【0037】第一の方法では、ルイス塩基の存在下、触媒として下記一般式【VIII】で表される有機アルミニウムを用いる。

【0038】

【化28】



(式中 R^5 は一価の有機基を示し、Xはハロゲン原子を示し、 r および s は整数で、 $r+s=3$ 、かつ、 $0 \leq r < 3$ 、 $0 \leq s < 3$ の関係にある。) 有機アルミニウム化合物【VIII】の例としては、たとえば、トリクロロアルミニウム、トリプロモアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、エチルアルミニウムジヨード、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどが挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は単独で用いても二種以上の組合せで使用してもよく、その使用量は、一般にモル比でビニルエーテル【II】/有機アルミニウム化合物【VIII】=2～10、000の範囲、好ましくは10～5、000の範囲である。

【0039】また、共存するルイス塩基の具体例としては、たとえば、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、酢酸フェニル、安息香酸エチル、 p -クロロ安息香酸エチル、 p -メチル安息香酸エチル、 p -メトキシ安息香酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸 t -ブチルなどのエステル化合物：1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ- n -ヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ- n -ブチルエーテル、メトキシトルエン、プロピレンオキシド、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アセタールなどのエーテル化合物：ピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、2,

4, 6-トリメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジンなどのピリジン誘導体が挙げられる。

【0040】これらのルイス塩基は、単独でまたは二種以上の組合わせで使用する事ができる。また、これらはバルク状態で或いは不活性溶媒中の溶液状態で使用できる。またこれらのルイス塩基はルイス塩基の使用量と多官能アルケニルエーテル [I] の使用量との次の関係の範囲でルイス塩基の塩基性に応じた量で反応系に添加される。

【0041】 $0.001 \leq \text{ルイス塩基の使用量} / \text{多官能アルケニルエーテル [I] の使用量} \leq 100$
上記の関係において、ルイス塩基の使用量と多官能アルケニルエーテル [I] の使用量の比が、0.001未満の場合、および100を超える場合には完全なリビング系になり難く好ましくない。

【0042】第二の方法では、生長炭素カチオンに対する対アニオンを適度に活性化するのにルイス酸を用いるものであるが、そのルイス酸の例としては、ヨウ素、ハロゲン化亜鉛 (II)、ハロゲン化スズ (II) などが挙げられ、特に、 I_2 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 SnI_2 、 $SnCl_2$ が好適に用いられる。このルイス酸は単独でまたは二種以上の組合せで用いられる。その使用量は、一般にモル比で多官能アルケニルエーテル [I] / ルイス酸が2~100,000の範囲、好ましくは10~10,000の範囲となる量である。

【0043】本発明において、重合反応形態としては、通常、溶液重合法が採用されるが、バルク重合法その他も採用可能である。溶液重合においては、溶媒として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、塩化エチレンなどの不活性溶媒が用いられる。その反応温度は通常-40℃~100℃の範囲で適宜設定される。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧にすることも可能である。反応時間は3秒~7日、好ましくは1分~24時間である。

【0044】本発明における重合反応はリビング重合であるので、重合反応を終結させるには反応液に重合停止剤が添加される。重合停止剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン類のように、HZ (Zは停止剤残基) で表される化合物が好ましく使用される。メタノールを用いる場合、これにアンモニア水を併用するのが好ましい。アンモニアは有機アルミニウム [VIII]、ルイス酸および金属ハロゲン化物の活性を失活させる働きを有する。カチオン供給化合物HAに対する重合停止剤のモル比は1~10,000、好ましくは1~1,000である。

【0045】生成した星型ポリビニルエーテル [III] は、反応混合物を塩酸のような酸の水溶液ついで水で洗

淨し、溶媒を除去することによって回収される。

【0046】こうして生成した星型ポリビニルエーテル [III] は、下記の処理により、星型ポリビニルアルコール [IV] に変換される。すなわち、ポリマー [III] を、トルエン、エタノール、メタノール、1, 4-ジオキサソ、塩化メチレンなどの不活性溶媒に溶解し、反応温度-40~100℃で、ポリマー中のビニルエーテル構成単位に対して、1~10,000倍モル当量のプロトン酸ガスないしはプロトン酸水溶液を加える。反応圧力は通常は常圧であるが、加圧反応も可能である。反応時間は3秒~7日、好ましくは1分~24時間である。

【0047】この処理に使用される酸としては、塩化水素ガス、臭化水素ガス、ヨウ化水素ガス、塩酸水溶液、臭化水素水溶液、ヨウ化水素水溶液が好ましい。

【0048】本発明の星型ポリビニルアセタール [VI] は、星型ポリビニルアルコール [IV] にアルデヒド [V] を酸触媒の存在下で高温で反応させることにより生成される。生成物 [VI] は反応の熟成後、常法により中和、水洗、乾燥することによって回収される。より具体的には、星型ポリビニルアルコール [IV] を95℃以上の水に溶解し、ついで温度を10~85℃に下げた後、酸触媒とアルデヒド [V] を添加し、大部分の反応を進行させる。その後、反応混合物を適宜昇温熟成し、反応を完了させることにより星型ポリビニルアセタール [VI] が得られる。アルデヒド [V] の一価の有機基R⁴としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジルなどが例示される。

【0049】本発明による星型ポリビニルアセタール [VI] における重合度 $m (=x/2+y)$ は1~10,000、好ましくは4~5,000、更に好ましくは10~1,000の範囲である。従来、ラジカル重合でポリビニルアルコールを合成する場合、重合度100以下のもの、あるいは5,000以上のものを合成することは非常に困難であった。これに対し、本発明の製造方法によれば、重合度 m は1~10,000 (各枝の重合度) であるから、三本鎖では全体で3~30,000、四本鎖では全体で4~40,000の範囲で重合度を自由に制御できる。

【0050】星型ポリビニルアセタール [VI] における x の構成単位と y の構成単位はランダムに配列されている。

【0051】星型ポリビニルアセタール [VI] の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n は好ましくは1~1.3である。

【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例において、モル濃度 (モル/l) は重合反応系の全容量に対する使用化合物のモルを示し、重量平均分子量

Mw、数平均分子量Mn、および比Mw/Mnは、光散乱ゲルパーミエーション・クロマトグラフィGPC（東ソー製、“LS8000システム”、カラム；昭和電工製“ポリスチレンゲルKF-802、KF-803、KF-804；内径8mm、長さ300mm）により求めた。ポリマーの化学構造は¹H-NMR（日本電子製GSX-270、270MHz）により決定した。赤外吸収は赤外分光光度計（日立製作所製、「270-30」）で、融点は微量融点測定機（柳本製作所製、「MP-S₃」）でそれぞれ測定した。また、粘度平均重合度は、ウペローデ型粘度計を用い、温度30℃でアセトン中で測定した極限粘度から求めた。

【0053】各実施例で用いた多官能アルケニルエーテル【I】とカチオン供給化合物HAとの付加体【VII】は、室温で、窒素気流下で、十分に精製乾燥した不活性溶媒（重合反応溶媒と同種のもの）中に多官能アルケニルエーテル【I】を溶解し、ここにカチオン供給化合物HAを当量加え、15分間攪拌することにより調製したものである。得られた付加体は、単離せずに、溶液状態で重合反応に供した。

【0054】参考例1（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にトルエン50mlに2-ヒドロキ

δ (ppm) : ピーク	c	4.00 (t, 6H, -CH ₂ -)
	e	4.00と4.15 (dd, 6H, =CH ₂)
	b	4.50 (t, 6H, -CH ₂ -)
	d	6.30 (dd, 3H, =CH)
	a	8.80 (s, 3H, 芳香族)

【0056】参考例2（三官能アルケニルエーテルの調製）

コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン10.0g（32.6ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末23.5g（587ミリモル）を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル59.7ml（587ミリモル）を加え、80℃で5時間反応を行った。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1, 1, 1-トリス〔4-（2-ビニロキシ）エトキシフェニル〕エタン（表4の2番目の化合物）を得た。収率：62%、

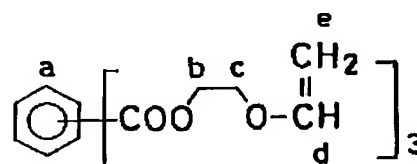
δ (ppm) : ピーク	a	2.05 (s, 3H, CH ₃)
	d	4.00 (t, 6H, -CH ₂ -)
	e	4.15 (t, 6H, -CH ₂ -)
	g	4.00と4.25 (dd, 6H, =CH ₂)
	f	6.50 (dd, 3H, =CH)
	b	6.80 (d, 6H, 芳香族)
	c	7.00 (d, 6H, 芳香族)

【0058】参考例3（四官能アルケニルエーテルの調製）

シエチルビニルエーテル9.96g（113ミリモル）を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末2.71g（113ミリモル）を添加し、液を室温で1時間攪拌した。ついで、この液にトリメチン酸クロリド10.0g（33.7ミリモル）とテトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド0.5gを加え、80℃で4時間反応を行った。反応混合物をジエチルエーテルで抽出処理した後、抽出液を乾燥し、粗結晶を得た。これをトルエン/ヘキサン（1：1）で再結晶し、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリ（2-ビニロキシ）エチル（表3の1番目の化合物）を得た。収率：70%、融点：32.5～34.0℃（淡黄色結晶）、赤外吸収スペクトル（Nujo1）：ν_{C=O} = 1740 cm⁻¹, ν_{C=C} = 1620 cm⁻¹, ν_{Ph} = 830 cm⁻¹。

【0055】¹HNMRスペクトル（270MHz, CDCl₃）の測定値：

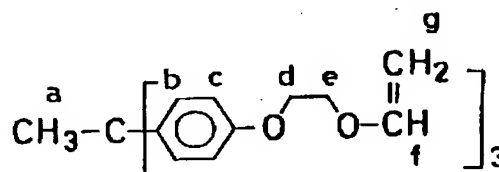
【化29】



融点：92～93℃（淡黄色結晶）、赤外吸収スペクトル（Nujo1）：ν_{C=C} = 1620 cm⁻¹, ν_{Ph} = 830 cm⁻¹。

【0057】¹HNMRスペクトル（270MHz, CDCl₃）の測定値：

【化30】

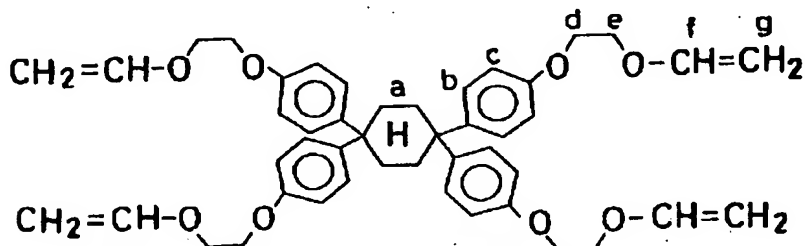


コンデンサーと攪拌機を備えたガラス製三つ口フラスコ中で、窒素雰囲気下にジメチルスルフォキシド75mlに1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン10.0g(22.1ミリモル)を溶解させ、溶液に水酸化ナトリウム粉末21.2g(530ミリモル)を添加し、液を75℃で3時間攪拌した。ついで、この液に2-クロロエチルビニルエーテル53.9ml(530ミリモル)を加え、80℃で5時

間反応を行った。反応混合物を参考例1と同様に精製処理し、1, 1, 4, 4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(表9の1番目の化合物)を得た。収率: 48%、融点: 137.5~139℃(淡黄色結晶)、赤外吸収スペクトル(Nujol): $\nu_{C=C} = 1620\text{cm}^{-1}$, $\nu_{P-H} = 830\text{cm}^{-1}$ 。

【0059】

【化31】



¹HNMRスペクトル(270MHz, CDCl₃)の

測定値:

δ (ppm) : ピーク	a	2.25 (m, 8H, シクロヘキサン環)
	d	4.00 (t, 8H, -CH ₂ -)
	e	4.15 (t, 8H, -CH ₂ -)
	g	4.00と4.25 (dd, 8H, =CH ₂)
	f	6.50 (dd, 4H, =CH)
	b	6.80 (d, 8H, 芳香族)
	c	7.00 (d, 8H, 芳香族)

【0060】実施例1

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5リットル中に、t-ブチルビニルエーテルを2.0リットル(3.0モル/リットル)溶解し、そこへ0.5リットル(1.2モル/リットル)の1, 4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。ついで、n-ヘキサンで希釈した1, 1, 1-トリス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]エタン(参考例2の化合物)とトリフルオロ酢酸(CF₃COOH)との付加体0.5リットル(1.7ミリモル/リットル)、およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘキサン溶液0.5リットル(5.0ミリモル/リットル)をこの順で添加して重合を開始し、温度0℃で3時間重合を継続した。

【0061】その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(170ミリモル/リットル)の添加により重合を停止した。反応混合物をまず塩酸水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0062】その結果、Mn=1.6×10⁵、Mw/Mn=1.04の三本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値1.8×10⁵とよ

く一致した。

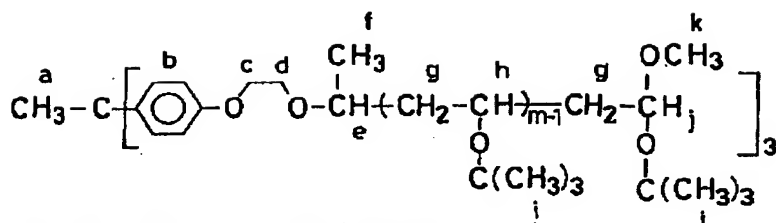
【0063】このポリマー1kgを、トルエン100mlに溶解させ、この溶液中に温度0℃で臭化水素ガスを10分間バブリングさせたところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0064】このポリマーは、¹HNMRおよびIRスペクトルの測定により、三本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1,700であり、計算値1,800とよく一致した。

【0065】この三本鎖ポリビニルアルコール320gと純水3410gを5リットルのセパラブルフラスコに入れ、温度95℃で完全に溶解させた。その後、液温を50℃に保持し、35%塩酸260gを加えた後、適宜冷却し、アセトアルデヒド160gを加えたところ、無色粉末が析出した。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルアセタールを得た。このアセタール化度は71.4モル%であった。

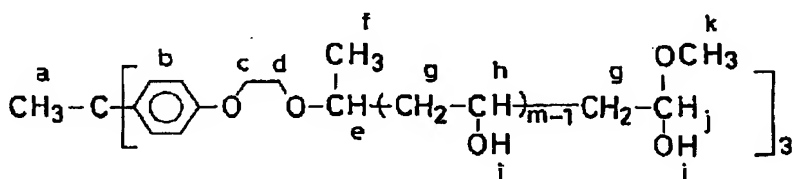
【0066】<三本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテル>¹HNMR、CDCl₃中測定

【化32】



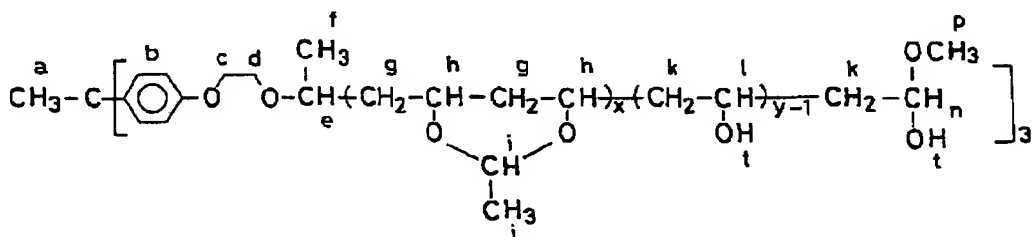
δ (ppm) : ピーク	i	0.90 (2.7 mH, CH_3)
	f	1.20 (9H, CH_3)
	g	1.40~2.00 (6 mH, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10 (3H, CH_3)
	d, e, h, k	3.00~4.00
	c	4.10 (6H, $-\text{CH}_2-$)
	j	4.65 (3H, CH)
	b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0067】 <三本鎖星型ポリビニルアルコール>¹H 【化33】
NMR、重水素化DMSO中測定



δ (ppm) : ピーク	f	1.20 (9H, CH_3)
	g	1.40 (6 mH, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10 (3H, CH_3)
	d, e, k	3.00~4.00
	h	3.80 (3 mH, $-\text{CH}-$)
	c	4.10 (6H, $-\text{CH}_2-$)
	j	4.80 (3H, CH)
	i	4.20~4.70 (3 mH, OH)
	b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0068】 <三本鎖星型ポリビニルアセタール>¹H 【化34】
NMR、重水素化DMSO中測定



δ (ppm) : ピーク	j	0.90 (9 x H, CH_3)
	f	1.20 (9H, CH_3)
	g + k	1.00~2.00 (12 x H + 6 y H, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10 (3H, CH_3)
	d, e, p	3.00~4.00
	h, l	3.80 (6 x H + 3 y H, $-\text{CH}-$)
	t	4.00~4.50 (3 y H, OH)
	c	4.10 (6H, $-\text{CH}_2-$)

n	4.80 (3H, CH)
i	4.50~4.80 (3 x H, -CH-)
b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0069】実施例2

ビニルエーテルモノマーとして、ベンジルビニルエーテル2.7リットル(3.0モル/リットル)を用い、その他の点は実施例1と同様の操作でモノマーを重合した。

【0070】その結果、 $M_n = 3.2 \times 10^5$ 、 $M_w / M_n = 1.06$ の三本鎖星型ポリベンジルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値 3.4×10^5 とよく一致した。

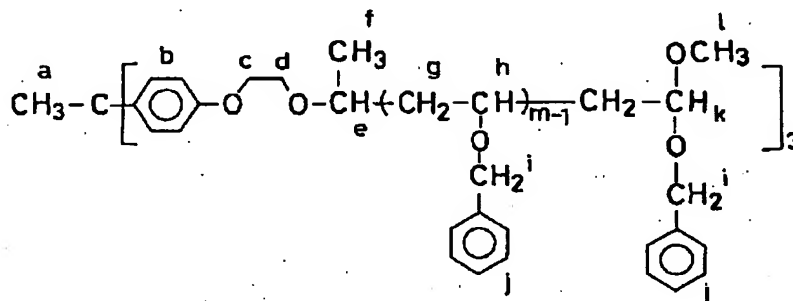
【0071】このポリマー2kgを1,4ジオキサン50リットルに溶解させ、この溶液に8N臭化水素酸水溶液10リットルを加え、室温で10時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0072】このポリマーは、 ^1H NMRおよびIRスペクトルの測定により、三本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1,600であり、計算値1,800とよく一致した。

【0073】この三本鎖ポリビニルアルコール331gを蒸留水2885gに95℃で溶解した。その後、液温を30℃に保持し、36%塩酸270gを加えた後、ブチルアルデヒド173gを加え、無色粉末を析出させた。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルブチラールを得た。このブチラール化度は65.3%であった。

【0074】<三本鎖星型ポリベンジルビニルエーテル> ^1H NMR、 CDCl_3 中測定

【化35】



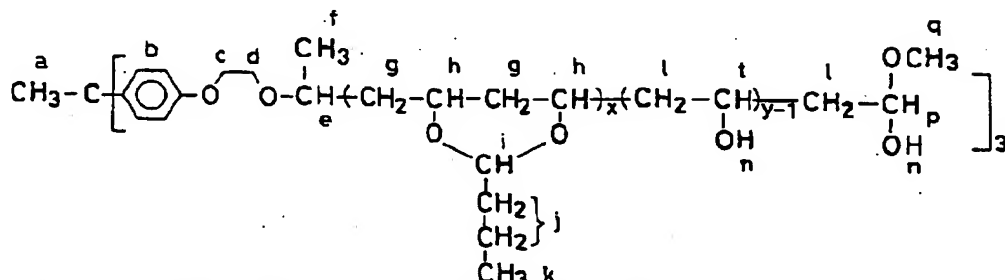
δ (ppm) : ピーク	f	1.20 (9H, CH_3)
	g + i	1.40~2.00 (12mH, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10 (3H, CH_3)
	d, e, n, l	3.00~4.00
	c	4.10 (6H, $-\text{CH}_2-$)
	k	4.65 (3H, CH)
	b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)
	j	7.10 (5mH, 芳香族)

【0075】<三本鎖星型ポリビニルアルコール>実施例1の三本鎖星型ポリビニルアルコールの値と同じ。

NMR、重水素化DMSO中測定

【化36】

【0076】<三本鎖星型ポリビニルブチラール> ^1H



δ (ppm) : ピーク	k	0.90 (9 x H, CH_3)
----------------------	---	------------------------------

f	1.20 (9H, CH ₃)
g + i + l	1.00~2.00 (24 x H + 6 y H, -CH ₂ -)
a	2.10 (3H, CH ₃)
d, e, q	3.00~4.00
n	4.00~4.50 (3 y H, OH)
c	4.10 (6H, -CH ₂ -)
p	4.80 (3H, CH)
i	4.80 (3 x H, -CH-)
b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)
h, t	3.80 (6 x H + 3 y H, -CH-)

【0077】実施例3

ビニルエーテルモノマーとして、トリメチルシリルビニルエーテル2.0ml (3.0モル/リットル)を用い、その他の点は実施例1と同様の操作でモノマーを重合した。

【0078】その結果、 $M_n = 2.0 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の三本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から三本の枝分子が生成するとした計算値 2.1×10^5 とよく一致した。

【0079】このポリマー1gをエタノール5mlに溶解させ、この溶液に1N塩酸水溶液10mlを加え、室温で4時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

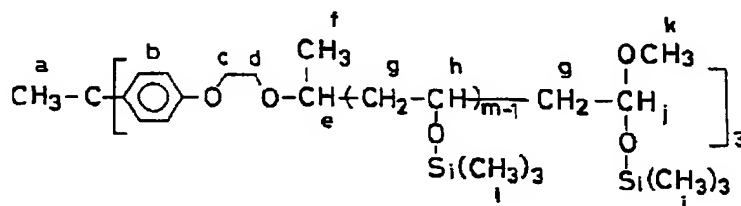
【0080】このポリマーは、¹HNMRおよびIRス

ペクトルの測定により、三本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1,800であり、計算値1,800とよく一致した。

【0081】この三本鎖ポリビニルアルコール320gを蒸留水3410gに95℃で溶解した。その後、液温を50℃に保持し、35%塩酸171gを加えた後、フェニルアルデヒド173gを加え、無色粉末を析出させた。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルフェニルアセタールを得た。このフェニルアセタール化度は30.3%であった。

【0082】<三本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテル>¹HNMR、CDCl₃中測定

【化37】



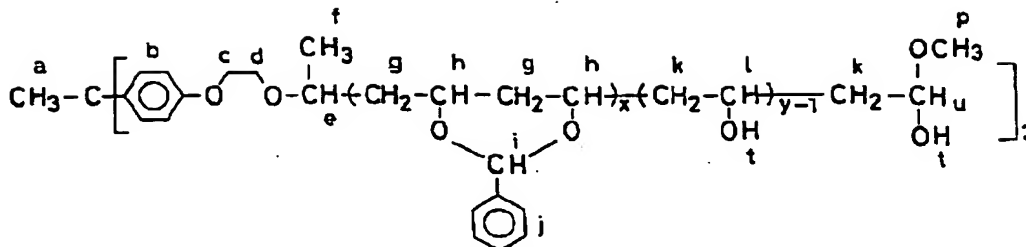
δ (ppm) : ピーク	i	0.90 (27mH, CH ₃)
	f	1.20 (9H, CH ₃)
	g	1.40~2.00 (6mH, -CH ₂ -)
	a	2.10 (3H, CH ₃)
	d, e, h, k	3.00~4.00
	c	4.10 (6H, -CH ₂ -)
	j	4.65 (3H, CH)
	b	6.75~7.00 (12H, 芳香族)

【0083】<三本鎖星型ポリビニルアルコール>実施例1の三本鎖星型ポリビニルアルコールの値と同じ。

【0084】<三本鎖星型ポリビニルフェニルアセター

ル>¹HNMR、重水素化DMSO中測定

【化38】



δ (ppm) : ピーク	f	1.20 (9H, CH ₃)
	g + k	1.00~2.00 (12xH + 6yH, -CH ₂ -)
	a	2.10 (3H, CH ₃)
	d, e, p	3.00~4.00
	h, l	3.80 (6xH + 3yH, -CH-)
	t	4.00~4.50 (3yH, OH)
	c	4.10 (6H, -CH ₂ -)
	n	4.80 (3H, CH)
	i	4.50~4.80 (3xH, -CH-)
	b + j	6.75~7.00 (12H + 15xH, 芳香族)

【0085】実施例4

窒素雰囲気下で十分に精製乾燥したn-ヘキサン1.5リットル中に、t-ブチルビニルエーテルを2.0リットル(3.0モル/リットル)溶解し、そこへ0.5リットル(1.2モル/リットル)の1,4-ジオキサンを添加し、溶液の温度を0℃に保持した。ついで、n-ヘキサンで希釈した1,1,4,4-テトラキス[4-(2-ビニロキシ)エトキシフェニル]シクロヘキサン(参考例3の化合物)とトリフルオロ酢酸(CF₃COOH)との付加体0.5リットル(17ミリモル/リットル)、およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘキサン溶液0.5リットル(17ミリモル/リットル)をこの順で添加して重合を開始し、温度0℃で3時間重合を継続した。

【0086】その後、少量のアンモニア水を含むメタノール(170ミリモル/リットル)の添加により重合を停止した。反応混合物を先ず塩酸水溶液(8vol%)で、次に水で洗浄し、触媒残渣を除去した後、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0087】その結果、Mn=1.6×10⁵、Mw/Mn=1.05の四本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテルが得られた。このMnの値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値1.8×10⁵とよく一致した。

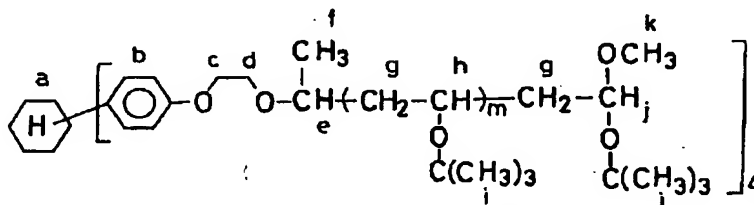
【0088】このポリマー1kgを、トルエン10リットルに溶解させ、この溶液中に温度0℃で臭化水素ガスを10分間バブリングさせたところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0089】このポリマーは、¹HNMRおよびIRスペクトルの測定により、四本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1,700であり、計算値1,800とよく一致した。

【0090】この四本鎖ポリビニルアルコール320gと純水3410gを5リットルのセパラブルフラスコに入れ、温度95℃で完全に溶解させた。その後、液温を50℃に保持し、35%塩酸260gを加えた後、適宜冷却し、アセトアルデヒド160gを加えたところ、無色粉末が析出した。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルアセタールを得た。このアセタール化度は71.4モル%であった。

【0091】<四本鎖星型ポリt-ブチルビニルエーテル>¹HNMR、CDCl₃中測定

【化39】



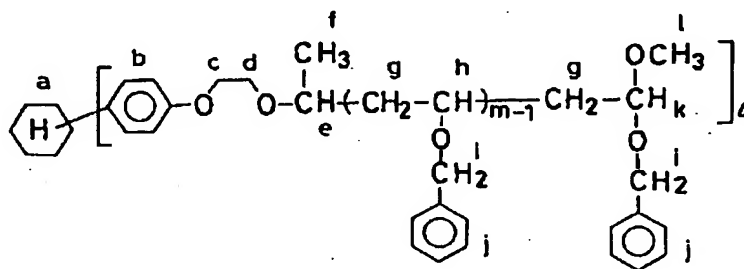
δ (ppm) : ピーク	i	0.90 (36mH, CH ₃)
----------------------	---	-------------------------------

【0096】このポリマー2kgを1, 4ジオキサン10リットルに溶解させ、この溶液に8N臭化水素酸水溶液10リットルを加え、室温で10時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

【0097】このポリマーは、 ^1H NMRおよびIRスペクトルの測定により、四本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1, 700であり、計算値1, 800とよく一致した。

【0098】この四本鎖ポリビニルアルコール331gを蒸留水2885gに95℃で溶解した。その後、液温を30℃に保持し、36%塩酸270gを加えた後、ブチルアルデヒド195gを加え、無色粉末を析出させた。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルブチラールを得た。このブチラール化度は65. 2%であった。

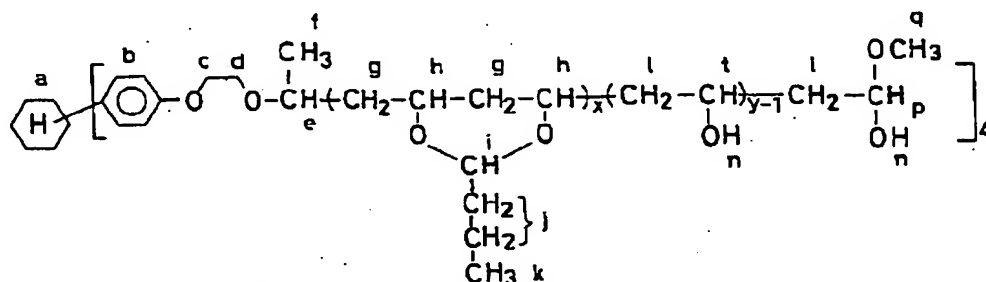
【0099】<四本鎖星型ポリベンジルビニルエーテル> ^1H NMR、 CDCl_3 中測定
【化42】



δ (ppm) : ピーク	f	1.20 (12 H, CH_3)
	g + i	1.40~2.00 (6 mH, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
	d, e, h, l	3.00~4.00
	c	4.10 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
	k	4.65 (4 H, CH)
	b	6.75~7.00 (16 H, 芳香族)
	j	7.10 (20 mH, 芳香族)

【0100】<四本鎖星型ポリビニルアルコール>実施 NMR、重水素化DMSO中測定
例4の三本鎖星型ポリビニルアルコールの値と同じ。 【化43】

【0101】<四本鎖星型ポリビニルブチラール> ^1H



δ (ppm) : ピーク	k	0.90 (12 x H, CH_3)
	f	1.20 (12 H, CH_3)
	g + j + k	1.00~2.00 (32 x H + 8 y H, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
	d, e, q	3.00~4.00
	h, t	3.80 (8 x H + 4 y H, $-\text{CH}-$)
	n	4.00~4.50 (4 y H, OH)
	c	4.10 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
	n	4.80 (3 H, CH)
	i	4.50~4.80 (4 x H, $-\text{CH}-$)

- p 4.80 (4 H, CH)
b 6.75~7.00 (16 H, 芳香族)

【0102】実施例6

ビニルエーテルモノマーとして、トリメチルシリルビニルエーテル2.0ml (3.0モル/リットル)を用い、その他の点は実施例1と同様の操作でモノマーを重合した。

【0103】その結果、 $M_n = 2.0 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ の四本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテルが得られた。この M_n の値は、付加体1分子から四本の枝分子が生成するとした計算値 2.1×10^5 とよく一致した。

【0104】このポリマー1kgをエタノール5リットルさせ、この溶液に1N塩酸水溶液1リットルを加え、室温で4時間攪拌したところ、白色粉末が沈殿した。この粉末を取り出し、少量のアンモニアを含むメタノールで洗浄し、溶媒などを蒸発させてポリマーを回収した。

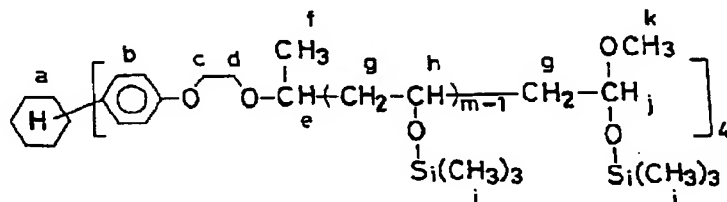
【0105】このポリマーは、 ^1H NMRおよびIRス

ペクトルの測定により、四本鎖星型ポリビニルアルコールであることが確認された。このポリマーの粘度平均重合度は1,800であり、計算値1,800とよく一致した。

【0106】この四本鎖ポリビニルアルコール320gを蒸留水3410gに95℃で溶解した。その後、液温を50℃に保持し、35%塩酸171gを加えた後、フェニルアルデヒド173gを加え、無色粉末を析出させた。ついで反応混合物を60℃に昇温し、2時間加熱熟成後、水洗、中和して、触媒および未反応アルデヒドを除去し、ポリビニルフェニルアセタールを得た。このフェニルアセタール化度は30.6%であった。

【0107】<四本鎖星型ポリトリメチルシリルビニルエーテル> ^1H NMR、 CDCl_3 中測定

【化44】



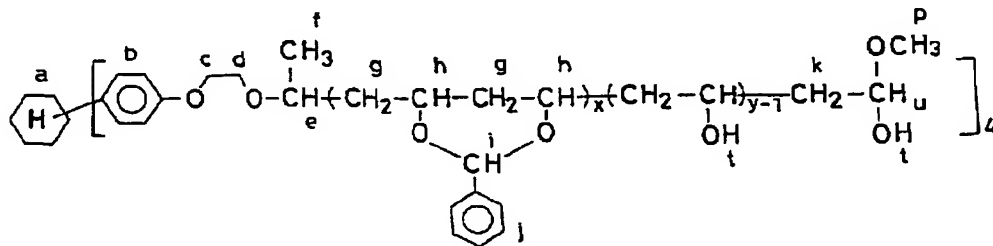
δ (ppm) : ピーク	i	0.90 (36 mH, CH_3)
	f	1.20 (12 H, CH_3)
	g	1.40~2.00 (8 mH, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
	d, e, h, k	3.00~4.00
	c	4.10 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
	j	4.65 (4 H, CH)
	b	6.75~7.00 (16 H, 芳香族)

【0108】<四本鎖星型ポリビニルアルコール>実施例4の三本鎖星型ポリビニルアルコールの値と同じ。

ル> ^1H NMR、重水素化DMSO中測定

【化45】

【0109】<四本鎖星型ポリビニルフェニルアセター



δ (ppm) : ピーク	f	1.20 (12 H, CH_3)
	g + k	1.00~2.00 (16 x H + 8 y H, $-\text{CH}_2-$)
	a	2.10~2.40 (8 H, シクロヘキサン環)
	d, e, q	3.00~4.00
	h, l	3.80 (8 x H + 4 y H, $-\text{CH}-$)
	t	4.00~4.50 (4 y H, OH)

c 4.10 (8 H, $-\text{CH}_2-$)
 i 4.50~4.80 (4 x H, $-\text{CH}-$)
 p 4.80 (4 H, CH)
 b + j 6.75~7.00 (16 H + 15 x H, 芳香族)

【0110】

【発明の効果】本発明によれば、上記の如き特異な構造を有する三本鎖または四本鎖星型ポリビニルアセタールを簡略な工程でかつ高収率で製造することができる。得

られた星型ポリビニルアセタールは、繊維、紙加工剤、接着剤、車両用ないし建築用合わせガラスの中間膜、塗料などの分野で有用な高分子材料として応用展開することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)